

## 明 細 書

## 放射線照射量履歴インジケータ

## 5 技術分野

本発明は、医療器具、輸血血液等の滅菌や診療の際に照射した放射線量を色相の変化で表示し、変化した色相が明確に認識でき、かつ退色しない放射線照射量履歴インジケータシートに関するものである。また、本発明は、放射線を用いた診療の際に、患者の安全性を確認するために被ばく線量を検量する方法に関するものである。

10

## 背景技術

X線、ガンマ線などの放射線の照射処理は、医療器具の滅菌処理や、輸血血液による移植片対宿主病（TA-GVHD）の発症予防処理等のために、行われる。

一般に、必要量の放射線が医療滅菌や輸血用血液等の被照射物に照射されたか否かを調べるには、放射線によって不可逆的に変色する物質を含むインジケータを被照射物の間に混在させ、放射線照射の後、取り出してその変色を確認することにより、行なわれている。このようなインジケータとして特開2000-346945号公報には、親水性化合物を配合することにより退色を防止した放射線照射量履歴インジケータ用組成物が開示されている。また、特開2000-131438号公報には、輸血

15

20

用血液への少量の照射量の15 Gy程度から、医療用具への多量な照射量の25,000 Gy程度までの放射線の照射量を表示できるインジケータが記載されている。

X線のような放射線の照射処理は、このような滅菌の他に、病変を的確に判断した

り局所的に治療したりする診療のためにも、行われている。中でも、インターベンショナル・ラジオロジー（Interventional Radiology: I V R）は、画像誘導下の経皮的手技により放射線を照射するもので、患者への負担が小さく侵襲が少ないという治療方法である。患者への放射線照射量が比較的大きいインターベンショナル・ラジオロジーによる治療が繰り返される際、患者が過度に被ばくしたり放射線障害を惹き起こしたりしないようにしなければならない。患者への被ばく線量を正確に計測したり予測したりすることにより、患者の被ばく線量を厳密に管理することが重要である。

しかし、従来のインジケータを用いると、医療滅菌や輸血溶液への放射線照射での15 15～25, 000 Gyの放射線量を変色により確認できるが、放射線診療分野の照射領域での5 Gy以下の放射線量の確認が困難である。

そこで、放射線診療の際、人体に過剰な放射線量で被ばくしていないことを確認するには、面積線量を測定する透過型（電離箱）線量計、半導体検出器、シンチレーション検出器のような高価で大掛りな被ばく線量計測装置を患者に取り付けて放射線量を測定しその検出値から被ばく線量分布を算出したり、高価なX線量測定用フィルムを患者に貼付して被ばく線量を推計したりするという面倒で煩雑なうえ取り扱い難しい方法がとられていた。

このような装置やX線フィルムを用いないで被ばく線量を計測する方法として、特開2003-64353号公報には、放射線照射により発光する発光体とジアリールエテン化合物とが含有されたフォトクロミック材料を含んだラベル状のカラー線量計が開示されている。

放射線量を一層正確かつ簡易に計測でき、証拠として長期間保存できる安価な放射

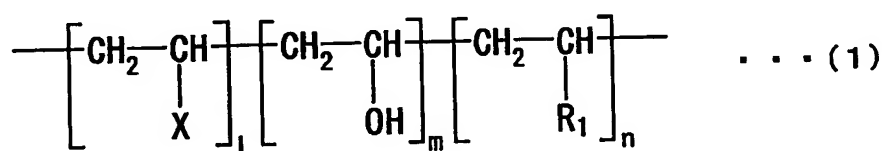
線照射量履歴インジケータシート、それを用いて患者の特定の身体部位のみならず広範な任意の部位での被ばく線量を正確かつ簡易に計測できる方法が望まれている。

- 本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、広範囲の放射線照射量を色相の明瞭な変化により表示でき、また長期間保存しても退色しない簡易で安価な放射線照射量履歴インジケータシートを提供することを目的とする。また、本発明は、大掛かりな被ばく線量計測装置を装着しなくとも、安全で広範な身体部位の被ばく線量を正確に検量できる、簡易な方法を提供することを目的とする。

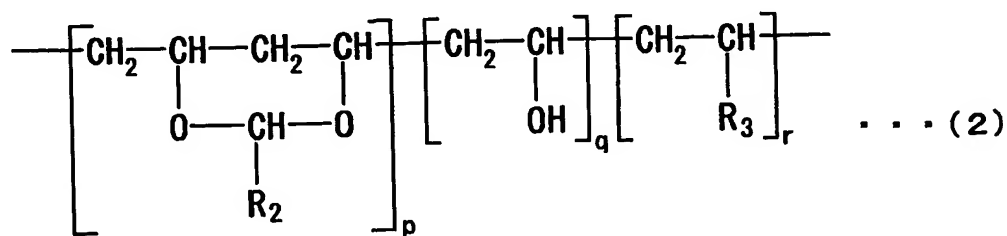
#### 発明の開示

- 10 前記の目的を達成するためになされた本発明の放射線照射量履歴インジケータ用高分子化合物剤は、ハロゲン基とアセタール基とから選ばれる少なくとも一種の基および水酸基を有する高分子化合物である。

この高分子化合物は、下記式（1）



- 15 （上記式中、 $-\text{X}$ はハロゲン原子、 $-\text{R}_1$ は水素原子、シアノ基、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシ基、アリアルオキシ基、アラルキル基、またはアラルコキシ基を示し、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は任意の比率）で示される高分子化合物、および、下記式（2）



- (上記式中、 $-\text{R}_2$ および $-\text{R}_3$ は、同一または異なり、水素原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アセトキシ基のような脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシル基、アリールオキシ基、アラルキル基、またはアラルコキシ基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は任意の比率)で示される高分子化合物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

- 本発明の放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、放射線呈色性のものである。
- この組成物は、ハロゲン基とアセタール基とから選ばれる少なくとも一種類の基および水酸基を有する高分子化合物と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物と、放射線吸収剤および/または放射線蛍光体剤とが含まれるものである。または、放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、ポリアセチレン化合物とジアリールエテン化合物との少なくともいずれかが含まれるものである。

- この放射線照射量履歴インジケータ用組成物中の高分子化合物は、前記式(1)および前記式(2)で示される高分子化合物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

これらの高分子化合物は、単独で用いられても複数混合されて用いられてもよく、また他の高分子化合物が混合されていてもよい。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物中の前記呈色性の電子供与体有機化合物が

トリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、およびトリアリールメタン類から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

- 5      これらの呈色性の電子供与体有機化合物は、通常無色または淡色で、ブレンステッド酸、ルイス酸等の活性種、すなわち電子受容体の作用で発色する性質を有するものである。呈色性の電子供与体有機化合物は、単独で用いられてもよく、複数混合されて用いられてもよい。より具体的には、トリフェニルメタンフタリド類としてクリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン；フルオラン類として3-
- 10   ジエチルアミノベンゾ- $\alpha$ -フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン；フェノチアジン類として3, 7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-アミノベンゾイル)フェノチアジン；インドリルフタリド類として3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド；ロイコオーラミン類としてN-(2,
- 15   3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-フェニルオーラミン；ローダミンラクタム類としてローダミン- $\beta$ -o-クロロアミノラクタム、ローダミンラクトン類としてローダミン- $\beta$ -ラクトン；インドリン類として2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3, 3'-ジメチルインドリン、p-ニトロベンジルロイコメチレンブ
- 20   ル-、ベンゾイルロイコメチレンブルー；トリアリールメタン類としてビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンが挙げられる。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物中の前記活性種生成有機化合物は、ハロゲン基を有する化合物であることが好ましい。

活性種生成有機化合物は、放射線の照射により不可逆的に活性種が生じるものであり、より具体的には、四臭化炭素、トリブロモエタノール、トリブロモメチルフェニル  
5 ルスルホン等のハロゲン化アルキル誘導体やトリブロモメチル誘導体が挙げられる。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物中の前記放射線吸収剤は、バリウム、イットリウム、銀、スズ、ハフニウム、タングステン、白金、金、鉛、ビスマス、ジルコニウム、ユウロピウム、セリウムの金属、および該金属を含む化合物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。より具体的には、これらの金属を含む化合物  
10 で、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩が挙げられる。それらは、単独で用いられてもよく、複数混合されて用いられてもよい。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物中の前記放射線励起蛍光剤が、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{HfP}_2\text{O}_7$  で示される塩； $\text{ZnS:Ag}$ 、 $\text{ZnCdS:Ag}$ 、 $\text{CsI:Na}$ 、 $\text{CsI:Tl}$ 、 $\text{BaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 、 $\text{LaOBr:Tm}^{3+}$ 、 $\text{BaFCl:Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ で示される焼  
15 成物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。それらは、単独で用いられてもよく、複数混合して用いられてもよい。

放射線励起蛍光剤の中で  $\text{ZnS:Ag}$  の焼成物は、硫化亜鉛を主成分とし、重金属賦活剤である銀を加えて焼成したものである。他の焼成物も同様にして得られる。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物中の前記ポリアセチレン化合物は、具体的  
20 にはジアセチレン化合物、より具体的にはジアセチレン基を有するカルバゾール類が挙げられる。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物中の前記ジアリールエテン化合物は、アル

キル基やアルコキシ基やハロゲン基やアリール基やヘテロアリール基のような置換基で置換されていてもよいアリール基を1、2位に有するジアリールペルフルオロシクロペンテンで例示されるジアリールエテン類；アルキル基やアルコキシ基やハロゲン基やアリール基やヘテロアリール基のような置換基で置換されていてもよいヘテロアリール基を1、2位に有するジヘテロアリールペルフルオロシクロペンテン、より具体的には、1，2-ビス〔2-メトキシ-5-フェニル-3-チエニル〕ペルフルオロシクロペンテンのようなジヘテロアリールエテン類が挙げられる。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、前記高分子化合物5～50重量部と、前記呈色性の電子供与体有機化合物0.01～50重量部と、前記活性種生成有機化合物0.1～50重量部と、前記放射線吸収剤／放射線励起蛍光体0.1～500重量部とを含んでいるというものであることが好ましい。

放射線照射量履歴インジケータ用組成物の上記物質の種類及び配合比を調整することにより、変色後の色相、色の濃淡及び変色速度の調節が可能である。

この放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、溶剤を含ませ、放射線照射量履歴インジケータ用インキとして調製したものであってもよい。この放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、高分子化合物を溶剤へ溶解させて媒体にして含ませ、インキとして調製したものであってもよい。

媒体は、高分子化合物5～50重量部に対し、溶剤50～95重量部を含むことが好ましい。

溶剤として、高分子化合物を溶解できるものは、すべて使用可能である。溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、アセト

ン、2-ブタノン、シクロヘキサン、イソホロン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-ヘキサン、イソオクタン、ソルベントナフサ、メチレンクロライド、プロピレンクロライド、エチレンクロライド、クロロホルム、ジクロルエタン、1, 1, 2-トリクロルエタン、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、酢酸から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。これらの溶剤は、単独で用いられてもよく、複数混合されて用いられてもよい。

10 放射線照射量履歴インジケータ用組成物には、更に溶媒、樹脂、消泡剤、界面活性剤、添加剤、凝固剤等が添加されていてもよい。

また、放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、被照射物に直接、塗布または印刷しインジケータとして用いてもよく、マイクロカプセルや樹脂またはガラス製の蓋付容器や封管に封入しインジケータとして用いてもよい。

15 本発明の放射線照射量履歴インジケータシートは、ハロゲン基とアセタール基とから選ばれる少なくとも一種の基および水酸基を有する前記高分子化合物と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物と、放射線吸収剤および／または放射線蛍光体剤とを含有してなる変色層を、基材シートの表面の少なくとも一部に有している。

20 この変色層は、例えば前記組成物または前記インキで形成されたものである。

放射線照射量履歴インジケータシートに用いられる高分子化合物は、前記式(1)および、前記式(2)で示される高分子化合物から選ばれる少なくとも一種類である



ことが好ましい。

放射線照射量履歴インジケータシートは、前記インジケータ用組成物または前記インキを、紙または樹脂製の基材シートの表面に塗布して前記変色層が形成されたものであることが好ましい。

- 5 放射線照射量履歴インジケータシートは、前記変色層上の一部に、変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素を有していてもよい。

この色素が含有されたインキを変色層上部に印刷するか、この色素が含有されたシートを変色層の上部に設置するかのいずれかにより、好適に実施することができる。また、放射線照射量に対応する変色後の色相を2種類以上設置することで、より精度

- 10 の高い放射線量推計が可能である。

放射線照射量履歴インジケータシートは、前記変色層が、透明または半透明の保護フィルム層で被覆されていてもよい。

保護フィルムは紫外線を遮断するためのもので、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、またはポリプロピレンのフィルム、ポリエステル、およびこれらの

- 15 フィルムに紫外線吸収剤を混入もしくは積層させたものが挙げられる。

保護フィルムは、変色層の全面を被覆したものであってもよく、変色層の一部が外部に曝されて被覆したものであってもよい。保護フィルムに粘着層を付し、基材シート上の変色層へこの粘着層を介して保護フィルムが粘着されたものであってもよい。

- インジケータシートの非観察面側に粘着層が設けられていると一層好ましい。インジケータシートの変色層と基材シートとからはみ出す程度に保護シートで観察面側から覆い被せ、インジケータシートとはみ出た保護シートとの非観察面側に、粘着層が付されていてもよい。保護フィルム上に、変色層の変色前または変色後の色相に近似
- 20

する色素が付されていてもよい。

また、インジケータシートを保護フィルムで封入してもよい。

放射線照射量履歴インジケータシートは、前記保護フィルム層のいずれかの面の一部に、前記変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素を有していてもよい。

- 5 放射線照射量履歴インジケータシートは、前記保護フィルムシートのいずれかの面の一部に、前記変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素が付されていてもよい。

放射線照射量履歴インジケータシートは、前記基材シートが保護フィルムシートであって、該保護フィルムシートの非観察面に粘着層が付されていてもよい。

- 10 この保護フィルムシートを兼ねる基材シートの非観察面側に変色層が付され、変色層の非観察面側に付された粘着層を介して、別な基材シートが粘着されていてもよい。
- さらに、この保護フィルムシートを兼ねる基材シートが別な保護フィルムシートで覆われていてもよく、またこの別な基材シートの非観察面側に別な粘着層が付されていてもよい。

- 15 保護フィルムシートのいずれかの面の一部に、変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素を付してもよく、この色素を含有するシートを設置してもよい。

基材シートは、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリプロピレンの樹脂製または紙製であることが好ましい。

- 20 放射線照射量履歴インジケータシートは、前記粘着層に、別な基材シートが接着されていてもよい。

放射線照射量履歴インジケータシートは、前記基材シートの非観察面に粘着層が付

されていてもよい。

放射線処理の際に被照射物の近傍に置かれたインジケータシートは、放射線照射量に依存して変色し、放射線照射履歴に応じて異なった色相を表示する。インジケータシートが示した所定の色相は、被照射物が所期の放射線量を照射されたことを示している。変色したインジケータシートは退色せず、色相が変化しないため、放射線照射履歴の証拠として、保存できる。

放射線照射量履歴インジケータシートは、形状がシート状であるために測定部位への貼付が簡易であり、医療器具、輸血用血液の滅菌の際に放射線照射した照射線量を色の変化で表示ができるだけでなく、放射線診療の際に人体に付けて簡便に放射線照射位置の確認や照射量の確認ができる。放射線量が0.05～25,000Gyという広範囲で変色するため、放射線診療分野における低線量の照射領域の確認にも利用することができる。

また、変色後のインジケータシートは、長期間退色しない。そのためインジケータシートは、所定の放射線量が照射できたことを示す証拠として、長期間保存ができる。

本発明の被ばく線量検量方法は、放射線照射量履歴インジケータ用組成物を有する被ばく線量インジケータを、患者の皮膚、手術着、手術用帽子、および手術用シーツの少なくとも何れかの被ばく体に付けて被ばくさせた後、該被ばく線量インジケータの呈色と、予め該被ばく線量に相当する放射線量を同種のインジケータへ照射して呈色させたインジケータ標準色とを、比色して、該被ばく線量を求めるというものである。

この被ばく線検量方法によれば、被ばく体の局所的な被ばく量ないしは全体的な被ばく総量を、簡易かつ精密に検量することができる。

この被ばく線量検量方法に用いられる放射線照射量履歴インジケータ用組成物は前記のものが好ましい。また、それに含まれる高分子化合物、呈色性の電子供与体有機化合物、活性種生成有機化合物、放射線吸収剤や放射線蛍光体剤、ポリアセチレン化合物やジアリールエテン化合物は前記のものが好ましい。

- 5      この組成物を有する被ばく線量インジケータは、被ばく量に応じ再現性よく速やかに呈色する。そのためこの方法によれば、呈色した色相やその濃淡により、被ばく体の被ばく線量を正確かつ簡便にリアルタイムで検量することができる。

被ばく線量検量方法は、前記被ばく線量インジケータを、前記被ばく体の全面に付しているというものであってもよい。

- 10      このインジケータは、被ばく体表面に均一に付されていてもよく、等間隔毎に付されていてもよい。これにより患者の被ばく範囲および被ばく量分布を精密に検量することができる。

被ばく線量検量方法は、前記比色法、色彩色差測定、濃度反射測定、吸光度測定、透過率測定の何れかの測定による測定値の対比、または目視による対比であるという

- 15      ものであってもよい。

この測定値の対比は、呈色した被ばく線量インジケータについて前記の測定を行った測定値と、被ばく線量に相当する種々の放射線量を同種のインジケータに夫々照射しインジケータ標準色を得てから同様な測定を行った予備測定値および放射線量で予め作成した検量線とを対比するというものである。検量線から正確かつ簡便に定量的

- 20      な被ばく線量が検量される。

また目視による対比は、同じようにして種々の放射線量を夫々照射して得たインジケータ標準色についての色見本と、呈色した被ばく線量インジケータとを目視で対比

するというものである。色見本から正確かつ簡便に被ばく線量が求められる。

被ばく線量検量方法は、前記該被ばく線量インジケータが、前記組成物を含有する塗料、前記組成物を付しているラベル、シートまたは成型体であるというものであってもよい。

- 5 塗料である被ばく線量インジケータは、患者の皮膚、手術着や手術用帽子のような衣類、患者や手術台にかけられるシート等の被ばく体の任意の部位に、塗布したり噴霧したりして、用いられる。また、ラベル、シートまたは成型体である被ばく線量インジケータは、患者の皮膚や衣類やシート等に貼付したり巻付けたり、手術台等の設備に貼付したり載置したりして、用いられる。

- 10 被ばく体の検量すべき部位や検量範囲に応じて、予め被ばく線量インジケータが付される位置を設定しておけば、被ばく範囲を精密に推定することができる。

被ばく線量検量方法は、前記呈色が、色相の変化、または色相の濃淡の変化であることが好ましい。色相やその濃淡の変化は目視し易いものであるから、被ばく線量の多い部位ほど特定の色相を示したり濃い色相を示したりして、広範な部位であっても

- 15 被ばく線量の多少を目視で識別できる。

被ばく線量の検量方法によれば、被ばく線量インジケータの明瞭な色相の変化を目視により観察してリアルタイムで被ばく線量を検量するものであるため、判り易く、簡易かつ正確である。

- 患者の身体の広範囲に被ばく線量インジケータを塗布したり貼付したりしておく  
20 照射量の多少の分布が色相やその濃淡により一目で確認できる。分光学的な測定を用いるとより一層正確に被ばく線量を検量することができる。

用いられる被ばく線量インジケータが、塗料、ラベル、シートまたは成型体である

ため、患者へ簡便に付することができる。

この検量方法は、安価であって汎用性があり、放射線診療の度に行うことができる。

また、続けて使用できるので、患者のみならず放射線技術者の累積的な被ばく量を検量して、安全管理のためにも行うことができる。

- 5 放射線照射量履歴インジケータシートや被ばく線量インジケータのいずれのインジケータもその退色が抑制されるのは、詳細が不明であるが、以下のメカニズムによるものと推察される。まずインジケータ中の放射線吸収剤が、インジケータに照射された放射線を吸収・散乱し、光電効果、コンプトン効果、電子を放出した電子対生成の現象を起こす。放射線励起蛍光剤でも同様な現象とともに蛍光リン光発光現象を起こす。これら現象により活性種生成有機化合物から電子受容性を有する活性種が生成され、混在している呈色性の電子供与体有機化合物の電荷移動を誘発する。すると電子供与体化合物は、その電子密度が変化するため呈色し、これによりインジケータが変色する。同時に、前記式の構造を有する高分子化合物の水酸基が放射線照射によって水素イオン等の電子受容体を生じさせ、呈色した電子供与体化合物を安定化させるため、退色しなくなる。特に高分子化合物中の水酸基は、ハロゲン基またはアセタール基が共存することで、水素イオン等の電子受容体を生成させ易くなっていると考えられる。

したがって、変色後のインジケータを、変色した色相のまま長期間保存することが可能である。

- 20 また、これらのインジケータは、0.05～25,000 Gyの広範囲の放射線量を表示でき、従来よりも低線量での変色が可能となった。詳細は不明であるが、高分子化合物が、呈色した電子供与体有機化合物を安定化させる効果を持ち、組成物中に

多く含まれているために、低線量での変色が可能になったと考えられる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの実施例を示す断面図である。

図 2 は、本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの別な実施例を示す断面図である。

図 3 は、本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの実施例の使用状態を示す平面図である。

図 4 は、本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの実施例の別な使用状態を示す平面図である。

#### 発明を実施するための形態

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

放射線照射量履歴インジケータシートは以下のようにして製造される。

まず、ハロゲン基とアセタール基とから選ばれる少なくとも一種の基および水酸基を有する高分子化合物 5 ～ 50 重量部を溶剤 50 ～ 95 重量部に溶解させて媒体を調製する。調製した媒体に、呈色性の電子供与体有機化合物 0.01 ～ 50 重量部と、活性種生成有機化合物 0.1 ～ 50 重量部と、放射線吸収剤／放射線励起蛍光体 0.1 ～ 500 重量部とを攪拌しながら添加し、均一に混合して、インキとして放射線照射量履歴インジケータ用組成物を得る。

得られたインジケータ用組成物をプラスチック製の基材シートの表面に塗布し、変色層を形成すると、放射線照射量履歴インジケータシートが得られる。なお、変色層上に、変色層の変色前の色相と近似または同色相の色素を含有するインキによって図柄や文字を印刷してもよい。

- 5      このインジケータを、被照射物に貼付し、X線またはγ線の放射線を照射する。照射が完了した時インジケータを取り出す。インジケータの色相が変化していることにより、所定の放射線量が照射されたことを確認する。変色後のインジケータは、退色しないので、所定の放射線量が照射されたことの証拠として、変色後の色相のまま長期間保存ができる。
- 10     または、このインジケータシートを、被ばく体例えば患者の放射線診療すべき部位近傍に付け、放射線を照射する。その被ばく線量に応じて異なる色相またはその濃淡が現れる該被ばく線量インジケータシートの呈色と、予め同種のインジケータに種々の放射線量を照射し放射線量毎に異なる色相またはその濃淡を現れさせたインジケータ標準色とを、比色して、被ばく線量を求める。
- 15     なお、被ばく線量インジケータとして、この放射線照射量履歴インジケータ用組成物を被ばく体に直接、塗布または印刷するインキであってもよく、プラスチック製または紙製の基材へ放射線照射量履歴インジケータ用組成物を塗布したシートまたはラベルであってもよく、放射線照射量履歴インジケータ用組成物を成形し成型体であってもよく、放射線照射量履歴インジケータ用組成物をマイクロカプセルや樹脂または
- 20     ガラス製の蓋付容器や封管に封入して被ばく体に貼付したり載置したりする成型体であってもよい。

被ばく線量インジケータとしての用いられたインジケータシートが有する放射線照



射量履歴インジケータ用組成物の一例として、高分子化合物と、呈色性の電子供与体有機化合物と、活性種生成有機化合物と、放射線吸収剤や放射線蛍光体剤とを有する例について説明したが、呈色させるためにポリアセチレン化合物やジアリールエテン化合物が用いられたものであってもよい。

5 より具体的に、図を参照しながら説明する。

図1は、本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの一例を表す断面図である。放射線照射量履歴インジケータシートは、図1に示すように、変色層1を、基材シート2の表面上に有しており、変色層1上には、変色層1の色相と近似する色素3を含有するインキによって図柄や文字が印刷されたものである。図3(a)に示すように、図柄の印刷部分10と非印刷部分11とは、色相が近似しており、目視で区別できない。基材シート2の非観察面は粘着層5を有している。

放射線照射の際、このインジケータシートを被照射物に貼付し、放射線例えばX線またはガンマ線を照射する。照射が完了したときインジケータシートを取り出す。このときのインジケータシートの状態を図3(b)に示す。放射線の照射により変色層1は呈色するが、図柄印刷部分10ではインキの色相のみが観察され、一方、非印刷部分11では変色層1の変色した色相が観察される結果、図柄印刷部分10が中抜き図柄として現れる。これにより、所定の放射量が照射されたことが確認できる。

なお、インジケータシートは、図4(c)に示すように変色層の変色後の色相に近似する色素3を含むインキにより、中抜き図柄を印刷していてもよい。放射線照射前は、図柄印刷部分20と非印刷部分21とは色相が相違しているので、非印刷部分21が中抜き図柄として現れている。このインジケータシートに放射線を照射すると、図4(d)に示すように、非印刷部分21では変色層1の変化した色相が観察され、

図柄印刷部分 20 の色相に近似するため、中抜き図柄が見えなくなる。

以下に、インジケータシートを試作した実施例について説明する。実施例 1 ～ 7 は本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータ用組成物を用い、比較例 1 ～ 4 は本発明を適用外の放射線照射量履歴インジケータ用組成物を用い、それぞれインジケータシートを試作した例を示す。

5    タシートを試作した例を示す。

(実施例 1)

高分子化合物である塩化ビニル・酢酸ビニル・ポリビニルアルコール共重合体を、  
溶剤であるトルエン／エタノール（1：1）に溶解させて 25% 溶液の媒体を調製した。調製した媒体 100 重量部に呈色性の電子供与体有機化合物として、フルオラン  
10    類である 2-（2-クロロアニリノ）-6-ジブチルアミノフルオラン 10 重量部、  
放射線活性剤としてトリブromoエタノール 10 重量部、放射線吸収剤として酸化セリウム 20 重量部を混合し、インクとして放射線照射量履歴インジケータ用組成物を得た。

この組成物をポリエチレンフィルム製の基材シートに塗布して、インジケータシート  
15    トを得た。

(実施例 2)

高分子化合物をポリビニルブチラールに変えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてインジケータシートを得た。

(実施例 3)

20    溶剤をエタノールに変えたこと以外は実施例 2 と同様にしてインジケータシートを得た。

(実施例 4)

呈色性の電子供与体有機化合物を3, 3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドリル-3-イル)フタリドに変えたこと以外は実施例2と同様にしてインジケータシートを得た。

(実施例5)

- 5 活性種生成有機化合物をトリブロモメチルフェニルスルフォンに変えたこと以外は実施例2と同様にしてインジケータシートを得た。

(実施例6)

放射線吸収剤を硫酸バリウムに変えたこと以外は実施例2と同様にしてインジケータシートを得た。

- 10 (実施例7)

高分子化合物を表1記載の混合物に変え、実施例1と同様にしてインジケータシートを得た。

(比較例1~4)

- 15 高分子化合物を表1記載の、ハロゲン基とアセタール基とから選ばれる少なくとも一種の基および水酸基を有する高分子化合物を含まないものに変えたこと以外は実施例1と同様にしてインジケータシートを得た。

実施例1~7及び比較例1~4のインジケータシートに、X線照射装置(MBR-1520A-2(日立メディコ(株)社製)により、5GyのX線を照射した。これを取り出し、40℃の恒温槽内で3週間保存した後、目視によりインジケータシートの色相変化を観察した。結果を表1に示す。また、γ線照射装置IBL437C(日本シェーリング社製)によるγ線を照射したところ、表1と同一の結果が得られた。

20

表 1

		媒 体		呈色性の電子 供与体化合物	活性種生成 有機化合物	放射線吸収剤/ 放射線励起 蛍光剤	照射前後 の色相		
		高分子化合物	溶剤				直 前	直 後	3 週 間 保 存
実 施 例	1	塩化ビニル・酢酸 ビニル・ポリビニル アルコール 共重合体	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	黒色
	2	ポリビニル ブチラール	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	黒色
	3	ポリビニル ブチラール	エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	黒色
	4	ポリビニル ブチラール	トルエン/ エタノール	3,3-ビス(1-n- ブチル-2-メチル インドリル-3- イル)フタリド	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	赤色	赤色
	5	ポリビニル ブチラール	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ メチル フェニル スルフォン	硫酸 バリウム	白色	黒色	黒色
	6	ポリビニル ブチラール	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	黒色
	7	ポリビニル ブチラール・ エチルセルロース 混合体(1:1)	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	黒色
比 較 例	1	塩化ビニル・ 酢酸ビニル 共重合体	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	白色
	2	エチル セルロース	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	白色
	3	酢酸ビニル	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	白色
	4	ポリ メタクリル酸	トルエン/ エタノール	2-(2-クロロ アニリノ)-6- ジブチルアミノ フルオラン	トリプロモ エタノール	酸化 セリウム	白色	黒色	白色

表1から明らかなとおり、実施例1～7のインジケータシートは、放射線照射後に

は明瞭に色相が変化し、3週間保存後も色相は退色していなかった。一方、比較例1～4のインジケータシートは、放射線照射後に色相が変化したが、3週間保存後には色相が退色してしまった。

さらに、実施例1の別なインジケータのインジケータシートに、X線照射装置MB  
5 R-1520A-2（日立メディコ（株）社製）により15GyのX線を照射し、インジケータのインジケータシートを取り出して目視により観察したところ、黒色を示していた。さらに照射したインジケータのインジケータシートを40℃恒温槽内で3週間保存した後、同様に観察したところ、X線照射直後の色相と同様の黒色を示していた。また、X線に代え、ガンマ線照射装置ガンマセル1000エリート（MDS N  
10 ordion社製）によるガンマ線をインジケータに照射したところ、同一の結果が得られた。

次に、本発明を適用する被ばく線量検量方法を実施した例を以下に示す。

#### （検量実施例1）

実施例1で得た組成物を、裏面に粘着剤が付されたポリエチレンフィルム製基材へ、  
15 層状に塗布し、乾燥した。水分等の影響を回避する透明なプラスチックフィルムをこの層上に被い、1.5cm四方に切断し、層の色相が白色の被ばく線量インジケータであるラベルを作製した。

被ばく線量検量に先立ち、インジケータ標準色調整のために、前記のようにして作製したのと同種の被ばく線量インジケータのラベルの複数個の夫々へ、実際の診療に  
20 使用される被ばく線量に相当する放射線量0.5～5Gyのうち約1Gyずつ増加させた異なる放射線量のX線を予め照射した。すると、放射線量に応じて、層の色相が白色から灰色ないし黒色へ呈色した。これらの放射線量毎の色相をインジケータ標準

色とする。非変色性のインクにより、この標準色と同一の色相や濃淡で印刷したインジケータ標準色見本を作成した。

- 次に、実際のX線診療の際に、前記のようにして作製された別な被ばく線量インジケータのラベルを、被ばく体例えば患者の皮膚や衣類、手術台へ貼付した。X線診療を施術すると、被ばく線量インジケータのラベルが、被ばく線量に応じ呈色した。この呈色と、放射線量毎に異なっているインジケータ標準色見本とを目視により対比して比色し、同じ色相や濃淡を見つけ出した。それによりその呈色を示す放射線量が判り、その結果、患者等の被ばく線量が正確かつ簡易に検量された。

(検量実施例2)

- 10 検量実施例1で作成したラベルを縦横4枚ずつ、20cm四方の不織布上に等間隔で貼付し、被ばく線量インジケータであるシートを作製した。一方、検量実施例1と同様なインジケータ標準色見本を作成した。

- 次に、実際の診療の際に、この被ばく線量インジケータのシートを、被ばく体例えば患者の皮膚や衣類、手術台へ貼付した。X線診療を施術すると、インジケータのシート上の各ラベルが、被ばく線量に応じて異なって呈色した。この各ラベルの呈色と、放射線量毎に異なっているインジケータ標準色見本とを目視により対比して比色し、この呈色が黒いほど、被ばく線量が多いことが目視により簡便に判った。これにより被ばく線量や被ばく分布や被ばく範囲が目視で判断できたうえ、被ばく線量が正確かつ簡易に検量できた。

20 (検量実施例3)

検量実施例1で作製したラベルを、手術用帽子の左右に等間隔で10枚貼付し、被ばく線量インジケータとなる帽子を作製した。

次に、実際のX線診療の際に、この帽子を患者にかぶらせた。X線診療を施術すると、帽子上のインジケータの各ラベルが、被ばく線量に応じ呈色した。検量実施例2と同様に、この各ラベルの呈色とインジケータ標準色見本とを目視により対比して比色すると、被ばく線量や被ばく分布や被ばく範囲が目視で判断できたうえ、被ばく線  
5 量が正確かつ簡易に検量できた。

(検量実施例4)

検量実施例1と同様にして、インジケータ標準色調整のために予め被ばく線量インジケータのラベルの複数個の夫々に、実際の診療に使用される被ばく線量に相当する放射線量0.5～5 Gyの範囲で約1 Gy刻みで増加させた異なる放射線量のX線を  
10 照射した。すると、放射線量に応じて、層の色相が白色から灰色ないし黒色へ呈色した。これらの放射線量毎の色相をインジケータ標準色とし、それを色彩色差測定した値と、その放射線量とで検量線を作成した。

次に、実際のX線診療の際に、検量実施例1で作製した被ばく線量インジケータのラベルを、被ばく体例えば患者の皮膚や衣類、手術台へ貼付した。X線診療を施術す  
15 ると、被ばく線量インジケータのラベルが、被ばく線量に応じ呈色した。この被ばく線量インジケータのラベルの呈色を、色彩色差測定し得た値と、検量線とから、被ばく線量を正確かつ簡易に算出し、検量することができた。

(検量実施例5)

検量実施例1で作製した被ばく線量インジケータであるラベルを患者の背部にあた  
20 る検査台上に、5 cm間隔で配置した。その近傍に熱蛍光線量計(TLD)を配置した。X線診療を行い、その透視時間、撮影回数、また管電圧、管電流、フィルター等の照射条件の詳細を記録した。

X線診療の際のX線撮影による透視時間等の積算から計算した患者の入射表面線量は0.9 Gyであった。一方、被ばく線量インジケータであるラベルを用いて、検量実施例3と同様に検量線によって比色して検量した被ばく線量は0.9 Gyであった。また、TDLを用いて測定した入射表面線量と、このインジケータを用いて測定した

5 被ばく線量とが一致した。このことから、被ばく線量インジケータを用いて検量した被ばく線量の正確性が示された。

#### 産業上の利用可能性

本発明の放射線照射量履歴インジケータ用組成物を用いた放射線照射量履歴インジ

10 ケータシートによれば、放射線管理者は輸血血液や医療用具の放射線照射処理の際、照射量が適切であったことを確認することができる。また、被ばく線量インジケータによれば、放射線診療の際の患者や放射線技術者の広範囲における累積的な被ばく量を正確に検量することができる。

これらのインジケータは放射線照射によって明瞭に変色し、その色相は長期間退色

15 しない。そのためインジケータは、所定の放射線量が照射できたことを示す証拠として、長期間保存ができる。

これらのインジケータは、0.05～25,000 Gyの広範囲の放射線量を表示できる。これらのインジケータは、簡便で安価に製造することができる。

そのため、本発明の被ばく線量検量方法は、放射線診療、中でもインターベンシヨ

20 ナル・ラジオロジーの際、簡便かつ正確で安価に、患者の被ばく線量をリアルタイムで局所的にまたは広範囲に検量することができる。さらに、放射線診療のみならず、放射線処理、放射線研究分野においても用いることができる。また、被ばく線量履歴

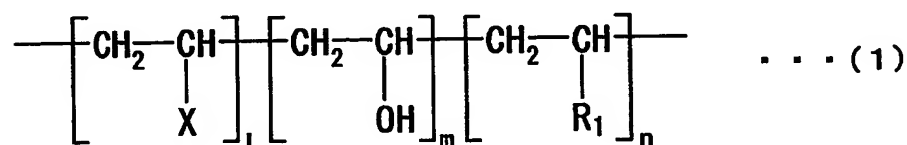


を長期間保存できるので被ばく線量を厳密に管理でき、一層安全に放射線治療を行うことができる。

## 請求の範囲

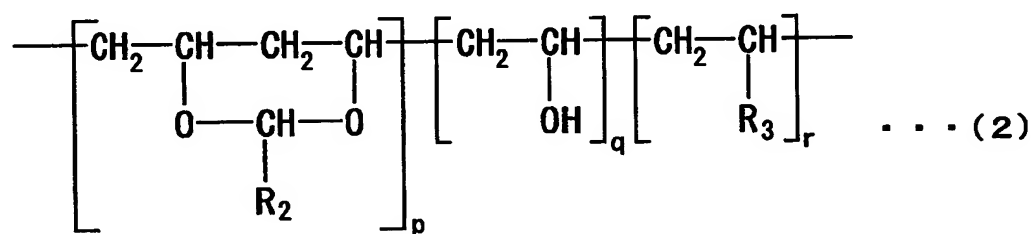
1. ハロゲン基とアセタール基とから選ばれる少なくとも一種の基および水酸基を有する高分子化合物を含むことを特徴とする放射線照射量履歴インジケータ用高分子化合物剤。

5 2. 前記高分子化合物が、下記式(1)



(上記式中、 $-\text{X}$ はハロゲン原子、 $-\text{R}_1$ は水素原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、またはアラルコキシ基を示し、 $l$ 、 $m$ 、

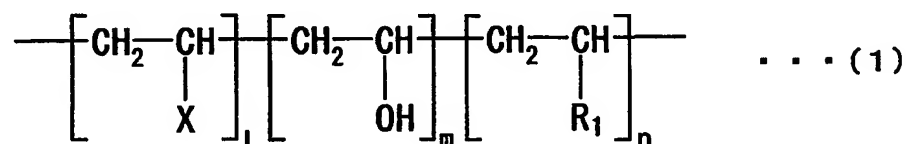
10  $n$ は任意の比率)で示される高分子化合物、および、下記式(2)



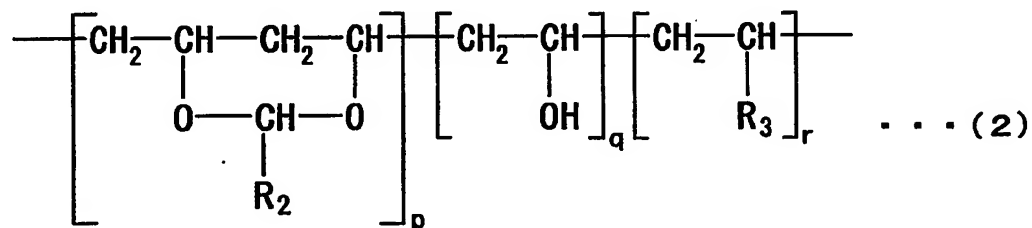
(上記式中、 $-\text{R}_2$ および $-\text{R}_3$ は、同一または異なり、水素原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、またはアラルコキシ基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は任意の比率)で示される高分子化合物から選ばれる少なくとも一種

15 類であることを特徴とする請求項1に記載の放射線照射量履歴インジケータ用高分子化合物剤。

3. ハロゲン基とアセタール基とから選ばれる少なくとも一種の基および水酸基を有する高分子化合物と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物と、放射線吸収剤および／または放射線蛍光体剤とを含有してなる変色層を、基材シートの表面の少なくとも一部に有している放射線照射量履歴インジケータシート。
- 5
4. 前記高分子化合物が、下記式(1)



- (上記式中、 $\text{---X}$ はハロゲン原子、 $\text{---R}_1$ は水素原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシル基、アリールオキシ基、アラルキル基、またはアラルコキシ基を示し、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は任意の比率)で示される高分子化合物、および、下記式(2)
- 10

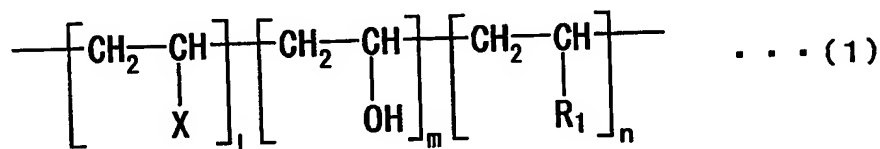


- (上記式中、 $\text{---R}_2$ および $\text{---R}_3$ は、同一または異なり、水素原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシル基、アリールオキシ基、アラルキル基、またはアラルコキシ基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は任意の比率)で示される高分子化合物から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項3に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
- 15

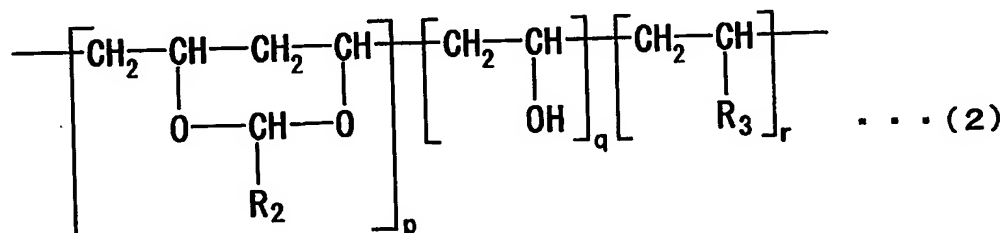
5. 前記変色層上の一部に、変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素を有していることを特徴とする請求項3に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
6. 前記変色層が、透明または半透明の保護フィルム層で被覆されていることを特徴とする請求項3に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
- 5 7. 前記保護フィルム層のいずれかの面の一部に、前記変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素を有していることを特徴とする請求項6に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
8. 前記基材シートが保護フィルムシートであって、該保護フィルムシートの非観察面に粘着層が付されていることを特徴とする請求項3に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
- 10 9. 前記保護フィルムシートのいずれかの面の一部に、前記変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素が付されていることを特徴とする請求項8に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
- 10 10. 前記粘着層に、別な基材シートが接着されていることを特徴とする請求項9に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
- 15 11. 前記基材シートの非観察面に粘着層が付されていることを特徴とする請求項3に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。
12. 放射線照射量履歴インジケータ用組成物を有する被ばく線量インジケータを、患者の皮膚、手術着、手術用帽子、および手術用シーツの少なくとも何れかの被ばく
- 20 体に付して被ばくさせた後、該被ばく線量インジケータの呈色と、予め該被ばく線量に相当する放射線量を同種のインジケータへ照射して呈色させたインジケータ標準色とを、比色して、該被ばく線量を求めることを特徴とする被ばく線量検量方法。

13. 前記放射線照射量履歴インジケータ用組成物が、ハロゲン基とアセタール基との少なくともいずれかの基および水酸基を有する高分子化合物と、呈色性の電子供与体有機化合物と、被ばく線量に応じて該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物と、放射線吸収剤および／または放射線蛍光体剤とを含む組成物、またはポリアセチレン化合物とジアリールエテン化合物との少なくともいずれかを含む組成物であることを特徴とする請求項12に記載の被ばく線量検量方法。

14. 前記高分子化合物が、下記式(1)



- (上記式中、 $-\text{X}$ はハロゲン原子、 $-\text{R}_1$ は水素原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシル基、アリールオキシ基、アラルキル基、またはアラルコシ基を示し、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は任意の比率)で示される高分子化合物、および、下記式(2)



- (上記式中、 $-\text{R}_2$ および $-\text{R}_3$ は、同一または異なり、水素原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、脂肪族カルボニルオキシ基、カルボキシル基、アリールオキシ基、アラルキル基、またはアラルコシ基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は任意の比率)で示される高分子化合物から選ばれる少なくとも一種

類であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の被ばく線量検量方法。

1 5. 前記被ばく線量インジゲータを、前記被ばく体の全面に付していることを特徴とする請求項 1 3 に記載の被ばく線量検量方法。

1 6. 前記比色が、色彩色差測定、濃度反射測定、吸光度測定、透過率測定の何れ  
5 かの測定による測定値の対比、または目視による対比であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の被ばく線量検量方法。

1 7. 前記被ばく線量インジゲータが、前記組成物を含有する塗料、前記組成物を付しているラベル、シートまたは成型体であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の被ばく線量検量方法。

10 1 8. 前記呈色が、色相の変化、または色相の濃淡の変化であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の被ばく線量検量方法。

図 1

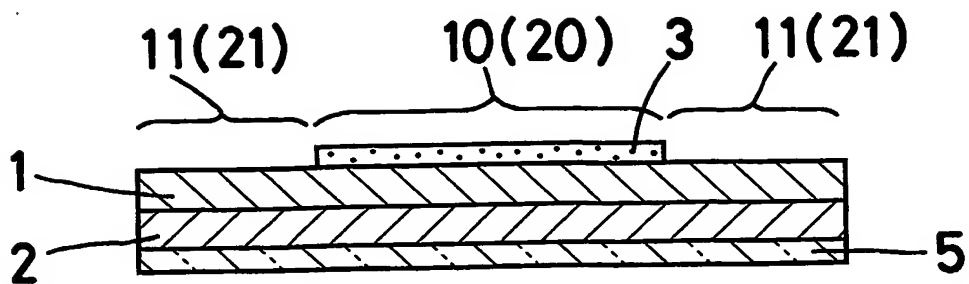


図 2

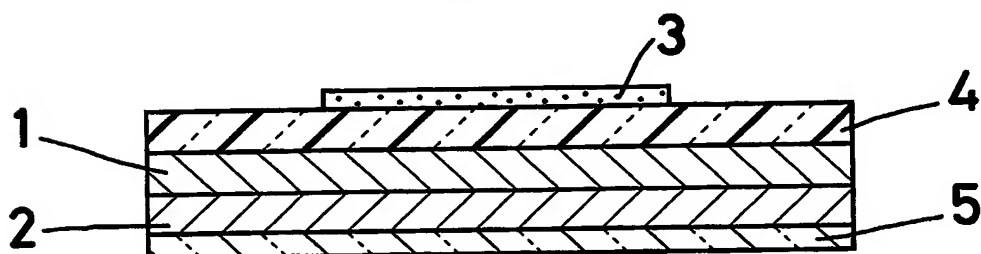
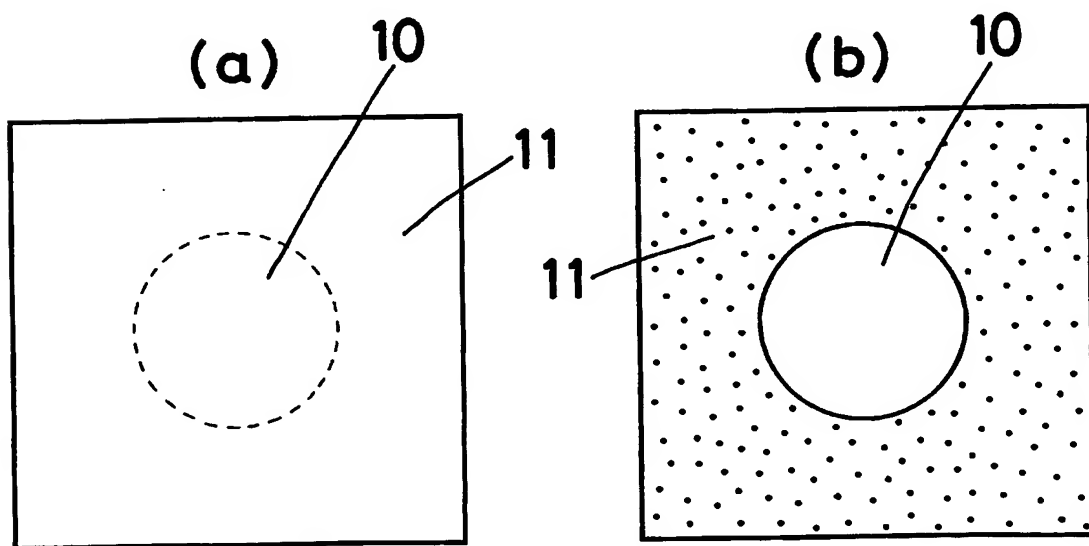
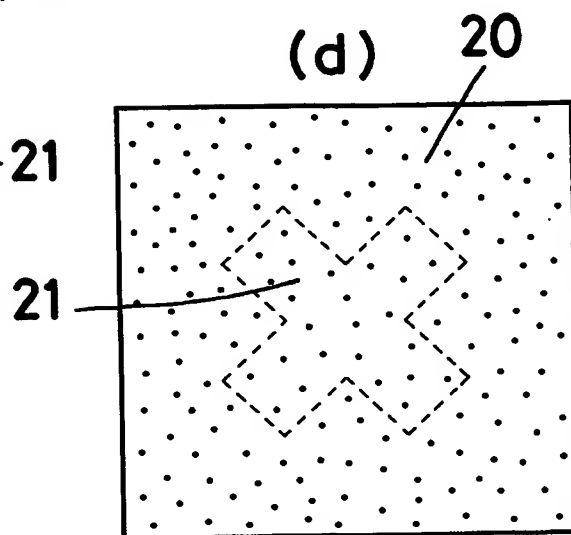
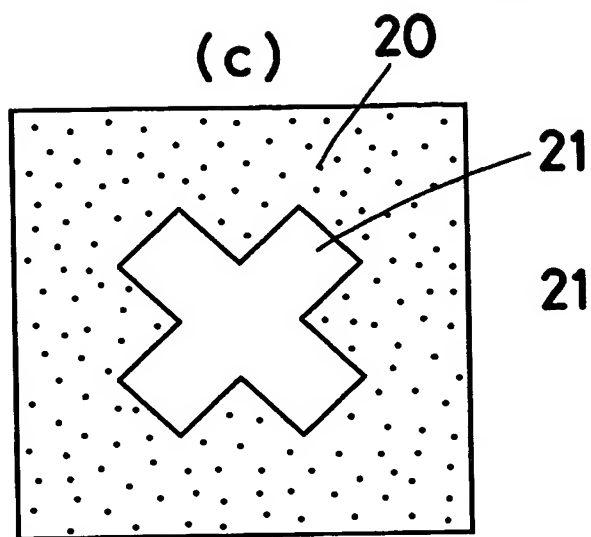


図 3



4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G01T1/04, C09K11/00, C09D129/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G01T1/00-7/12, C09K11/00, C09D129/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-272930 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho), 31 October, 1989 (31.10.89), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-4 5-18
Y A	JP 2000-346946 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho), 15 December, 2000 (15.12.00), Full text; Figs. 1 to 5 & EP 1041399 A & US 6406914 B	5-11 12-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 January, 2005 (31.01.05)

Date of mailing of the international search report  
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016784

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/021276 A (ISP INVESTMENTS, INC.), 12 March, 2003 (12.03.03), Full text & EP 1430310 A & US 2003-0129759 A & CA 2457868 A	12-18
Y A	JP 2001-242249 A (The Japan Atomic Power Co.), 07 September, 2001 (07.09.01), Full text; Fig. 1 & US 6524763 B	12 13-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01T1/04, C09K11/00, C09D129/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01T1/00-7/12, C09K11/00, C09D129/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 1-272930 A (株式会社巴川製紙所) 1989. 10. 31, 全文, 第1-5図 (ファミリーなし)	1-4 5-1.8
Y A	JP 2000-346946 A (株式会社巴川製紙所) 2000. 12. 15, 全文, 第1-5図 & EP 10413 99 A & US 6406914 B	5-1.1 12-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 01. 2005

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中塚 直樹

2M

3104

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 03/021276 A (アイエスピー インヴェストメン ツ インコーポレイテッド) 2003. 03. 12, 全文 & EP 1430310 A & US 2003-01297 59 A & CA 2457868 A	12-18
Y A	JP 2001-242249 A (日本原子力発電株式会社) 2001. 09. 07, 全文, 第1図 & US 6524763 B	12 13-18